

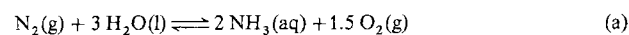
Heterogene Photoreaktionen von N₂ mit H₂O – ein Kommentar**

Von Jimmie G. Edwards*, Julian A. Davies, David L. Boucher und Abdelkader Mennad

Die künstliche Photosynthese von Ammoniak ist ein wichtiges Forschungsziel. Basierend auf einer Arbeit^[1] haben wir die Ergebnisse erfolgreicher Synthesen überprüft^[2] und versucht, unter einer Vielzahl von Bedingungen die erwähnten Ammoniakausbeuten mit Verfahren, die eisendotierte Metalloxide als Katalysatoren verwenden, zu reproduzieren. Wir haben herausgefunden, daß diese Verfahren nicht effektiv sind. Unsere statistisch signifikantesten Ergebnisse stellen wir hier vor und schlagen mögliche Erklärungen für die publizierten Ergebnisse vor. Wir behaupten, daß ein Erfolg mit diesen Methoden nicht sehr wahrscheinlich ist, und zeigen, weshalb ähnliche Forschungsvorhaben sorgfältig überdacht werden sollten.

Schrauzer und Guth^[3] haben als erste über die Reaktion von N₂ mit H₂O zur Herstellung von NH₃ mit Katalysatoren auf TiO₂-Basis und UV-Bestrahlung berichtet; sie wurden durch die Ergebnisse anderer^[4–11] bestätigt, die die photounterstützte N₂-Fixierung (pNf) auf einen großen Bereich an Katalysortypen erweiterten. Auch mit Solarenergie kann pNf erfolgen^[12], wobei postuliert wurde, daß diese solargetriebene pNf mit Wüstensand als Katalysator zum Ammoniakvorkommen auf der Erde einen wichtigen Beitrag leistet. Ammoniak kann mit einer Geschwindigkeit von 2–18 mg h⁻¹ im Solarreaktor hergestellt werden^[13]. Diese vielversprechende Reaktion könnte von immenser praktischer Bedeutung sein, was eine intensive Erforschung rechtfertigt. Die ermittelten Ammoniakkonzentrationen bei der pNf sind meist im mikromolaren Bereich oder geringer. Die Angaben von Lichtin und Vijayakumar^[9] über molare Konzentrationen waren ein Druckfehler; die korrekte Einheit der Konzentration wäre µM gewesen^[14]. In mikromolaren Konzentrationen ist Ammoniak überall zu finden^[15]. Zum Beispiel enthält Wasser, das man in der Antarktis Luft aussetzt, 3 µM NH₃ in 7 h^[16], und auch der Mensch atmet bis zu 20 µmol Ammoniak pro Stunde aus^[17]. Daraus folgt, daß man stets mit einer Kontaminierung der Atmosphäre mit NH₃ rechnen muß. Weitere Bedenken resultieren daraus, daß Ammoniak photokatalytisch zu NO₂⁻ unter denselben Bedingungen, die zur Reduktion von N₂ zu NH₃ führen sollen^[18–21], oxidiert wird. Eine Veröffentlichung, die die bereits beschriebenen pNf bestätigen soll, muß darum Synthese und Isolierung von Ammoniakmengen, die eindeutig über den allgegenwärtigen Konzentrationen liegen, mit einschließen oder, falls dies nicht möglich ist, die Synthese von Isotopen-markiertem Ammoniak aus entsprechend Isotopen-markiertem N₂.

Die vorgeschlagene Reaktion (a) hat die freie Energie^[3,4] $\Delta G^\circ(298\text{ K}) = 658\text{ kJ mol}^{-1}$ (bezogen auf 1 mol N₂). Diese



Energie kann nicht von einem Photon des Wellenlängenbereiches 300–400 nm pro Stickstoffmolekül stammen, der in vielen der beschriebenen Experimente verwendet wurde. Um die Rückreaktion in den Gleichgewichtszustand zu vermeiden, müßte außerdem die Produktaktivität absurd niedrig sein. Beispielsweise müßte sich im Gleichgewicht bei 298 K

mit den Reaktanten unter Standardbedingungen und einer Ammoniakkonzentration von 1 µM ein Sauerstoffpartialdruck von 10⁻⁷⁰ atm ergeben. Bei einer realistischeren Sauerstoffaktivität von 10⁻¹⁰ atm würde im Gleichgewicht die Ammoniakkonzentration 6.3 × 10⁻⁵¹ M sein, was einem Molekül Ammoniak in einem Volumen mit der Größe des 240fachen Erdvolumens entspricht. Organismen überführen Stickstoff mit Wasserstoff aus dem Wasser in Ammoniak über einen mehrstufigen Prozeß, der letztlich vom Licht getrieben wird^[22]. Diese natürlichen Reaktionen entwickelten sich unter Evolutionseinflüssen über Jahrtausende hinweg. Wie bemerkenswert wäre es, wenn die Oberfläche eines gewöhnlichen eisendotierten Titandioxids einen derartig komplizierten Prozeß fördern könnte.

Um die Rückreaktion von (a) zu verlangsamen, müßte der vorgeschlagene Katalysator, was fast unvorstellbar ist, zufällig eine Reihe von thermischen Relaxationszentren haben, an denen Photonen, erzeugte aktive Zentren oder Trägersubstanzen das System zum Übergang auf das nächste Energieniveau aktivieren könnten. Befindet sich das System auf einem beliebigen Niveau im thermischen Gleichgewicht, so muß stets eine Energiebarriere überwunden werden, damit die Rückreaktion ablaufen kann (Abb. 1). Da solche Barrie-

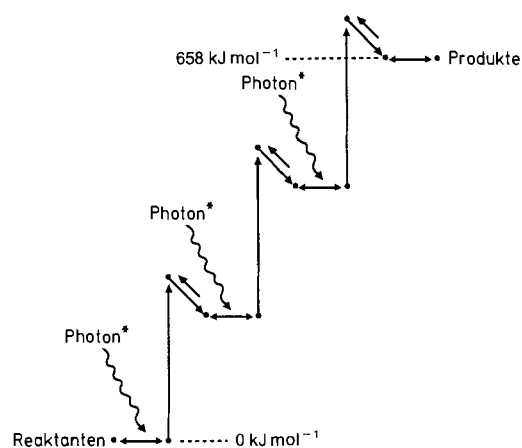


Abb. 1. Schematisierte, idealisierte und vereinfachte Darstellung eines heterogenen, photokatalytischen 3-Photonen-Prozesses mit vier Zuständen zunehmender Energie, bei denen die eingestrahelte Energie absorbiert wurde. Die oberen drei Energieniveaus haben Barrieren bezüglich des thermischen Gleichgewichts für die Rückreaktion. Dieses Diagramm soll keine bekannten Reaktionsschritte in der Photosynthese von NH₃ und auch keine Zustände auf der Oberfläche eines oxidischen Photokatalysators zeigen, da dieser Ablauf noch keinesfalls bewiesen worden ist. Photon* kennzeichnet ein Photon oder eine photoaktivierte Trägersubstanz.

ren nötig sind, um die Rückreaktion zu erschweren, bedarf es mindestens drei Photonen pro N₂-Molekül – sogar wenn man den unwahrscheinlichen Fall annimmt, daß zwischen diesen drei Niveaus ungefähr dieselbe Energiedifferenz liegt. Drei 350 nm-Photonen liefern die notwendigen 658 kJ pro mol N₂ und die Energie zur Überwindung der drei Barrieren von 130 kJ mol⁻¹. Wird ein Elektron-Loch-Mechanismus angenommen^[23], sind nicht drei, sondern sechs Photonen mit Energien größer als den Energiedifferenzen zwischen den Niveaus des Photokatalysators für die Reduktion mit sechs Elektronen von N₂ zu 2NH₃ erforderlich.

Um diesen Prozeß aufzuklären, haben wir zwei Arten von Experimenten unter den Bedingungen durchgeführt, die in den als erfolgreich beschriebenen pNf-Experimenten angegeben wurden, aber mit ¹⁵N₂ als Stickstoffquelle^[24]. Typ 1: Ein aussichtsreiches Katalysatorpulver (PCP) wurde mit

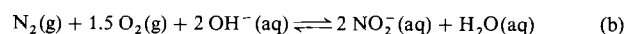
* Prof. J. G. Edwards, Prof. J. A. Davies, D. L. Boucher, Dr. A. Mennad
Department of Chemistry, University of Toledo
Toledo, OH 43606 (USA)

** Diese Arbeit wurde von Dr. H. A. McMaster CEO, Glasstech, gefördert.

Wasserdampf gesättigt und in einem Reaktionsgefäß entweder mit flüssigem Wasser^[25] oder gesättigtem Wasserdampf und gasförmigem N₂ mit 99% ¹⁵N (im Text mit ¹⁵N₂ abgekürzt) eingeschlossen und bestrahlt; zwölf Bestrahlungsexperimente wurden durchgeführt. Das PCP war entweder gemeinsam gefälltes oder Oberflächen-belegtes, eisendotiertes Titandioxid, das unter Berücksichtigung der Warnungen in der Literatur bezüglich der Photokatalysator-Synthese hergestellt wurde^[26]. Typ 2: Das PCP wurde mit flüssigem Wasser und ¹⁵N₂ in einem Reaktionsgefäß eingeschlossen und bestrahlt. Zwanzig PCP-Proben wurden eingesetzt, wobei alle Proben einfache oder binäre Oxid-Xerogele waren, deren Komponenten aus TiO₂, Fe₂O₃, NiO, Al₂O₃ und SiO₂ ausgewählt wurden. Fünfundzwanzig Experimente des Typs 2 wurden durchgeführt.

Beide Arten des Experiments wurden in 45 mL-Quarzreaktionsgefäßen durchgeführt, die mit einem Quarzabschlußhahn mit Teflonküken verschlossen wurden. Die Abschlußhähne wurden mit Aluminiumfolie bedeckt und die Gefäße dann in einem runden Gestell bestrahlt, in dessen Mitte sich eine doppelwandige, wassergekühlte und in Quarz eingefasste 450 W-Hanovia-Mitteldruck-Quecksilberlampe befand. Ein zylindrischer Stahlreflektor umgab das Gestell. Das Wasser für die Reaktion wurde bis auf $\kappa_w > 19 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ entionisiert und sein Ammoniakgehalt mit einer speziell entwickelten Methode registriert^[15]. Ein Europa-Scientific-Isotopenverhältnis-Massenspektrometer wurde zur Analyse des ¹⁴N₂:¹⁴N¹⁵N:¹⁵N₂-Verhältnisses benutzt^[27]. Die Analysensensitivität wurde mit 48 Standards bestimmt, die aus ¹⁵NH₃ und natürlichem NH₃ so hergestellt wurden, daß die – gegenüber natürlichen Vorkommen – überschüssige ¹⁵N-Konzentration bei einer Probe von 7.14 µmol im Bereich von 0.10 bis 50.0 nmol lag. Die geringste Anreicherung wurde mit einer Sicherheit von 99% detektiert, d.h. ein Zehntel nmol ¹⁵NH₃ über dem natürlichen Vorkommen wurde immer mit dieser statistischen Sicherheit detektiert. Analysen für durch Oxidation fixiertes ¹⁵N wie in NO₂⁻ und NO₃⁻ (im weiteren mit NO_x⁻ abgekürzt) wurden darüber hinaus durchgeführt.

Für beide Arten des Experiments und mit allen PCPs variierte die Menge an synthetisiertem Ammoniak (hier definiert als detektierte Menge über dem natürlichen Vorkommen) um Null mit einer Gauß-Verteilung. Der Bereich für Typ 1 war 0 ± 200 bis 300 ± 150 pmol, der Durchschnitt lag bei 15 ± 290 pmol. Die Menge an synthetisiertem NO_x⁻ betrug 40 ± 130 bis 290 ± 750 pmol mit einem Durchschnittswert von 100 ± 830 pmol. Die Kontrollexperimente lieferten synthetisierten Ammoniak in unbestrahltem Wasser in Konzentrationen von 100 ± 140 pmol und synthetisiertes NO_x⁻ in Konzentrationen von 150 ± 140 pmol. Bei der Überprüfung des Experiments mit Wasser, aber ohne ¹⁵N₂ betrug der insgesamt fixierte Stickstoff 120 ± 150 pmol. Die Ausbeute an synthetisiertem Ammoniak bei den Experimenten vom Typ 2 betrug –80 ± 40 bis 70 ± 50 pmol, und der Durchschnittswert lag bei 1.5 ± 70 pmol. Synthetisiertes NO_x⁻ fiel in Konzentrationen von –0.2 bis 2.2 nmol mit einem Durchschnittswert von 0.32 ± 0.63 nmol an. Dieses Resultat wurde durch vier Ergebnisse mit höheren Konzentrationen als 1 nmol ¹⁵NO_x⁻ beeinflusst (21 Experimente mit 45 ± 180 pmol und 4 Experimente mit 1.8 ± 0.6 nmol). Im Hinblick auf den nicht ungünstigen Wert von $\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ für



die Reaktion (b) bleibt die Möglichkeit, daß gasförmiges N₂ in geringen Konzentrationen zu NO_x⁻(aq) entweder durch

O₂ oder durch oxidierendes PCP photooxidiert wird. Diese Ergebnisse liefern in allen von uns untersuchten Fällen keinen Beweis für eine reduktive Stickstoff-Fixierung.

In einer anderen Reihe von Experimenten^[21, 28] wurde die Zersetzung von µm wäßrigem Ammoniak bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von eisendotiertem TiO₂ in unterschiedlichen Atmosphären untersucht, die von O₂ über Luft bis zu N₂, Ar und He₂ reichten. Der pH-Wert variierte im Bereich von 1 bis 12 und die Temperatur zwischen 0 und 90 °C. In all diesen Experimenten zersetzte sich Ammoniak innerhalb von wenigen Stunden, und wenn Sauerstoff vorhanden war, bildete sich NO₂⁻ oder NO₃⁻. Die Zersetzung von Ammoniak unter diesen Bedingungen ist schon lange bekannt^[18, 20].

Unsere Versuche, Stickstoff in Ammoniak unter einer Vielzahl von Bedingungen mit den unterschiedlichsten vielversprechenden Katalysatoren umzuwandeln, scheiterten, obwohl einige davon genau den Bedingungen entsprachen, die in Veröffentlichungen über erfolgreiche pNf beschrieben wurden. Ammoniak zersetzt sich unter den Bedingungen, unter denen er nach diesen Literaturangaben produziert werden sollte. Ammoniak ist bekanntlich allgegenwärtig, und Versuchsergebnisse müssen deshalb immer auf eventuell vorhandene Verunreinigungen überprüft werden^[16, 17]. Die Mechanismen der biologischen Photosynthese von Ammoniak aus Wasser und Stickstoff sind beeindruckend komplex und noch nicht vollständig verstanden. Jeder einfachere Mechanismus, der kleine Moleküle und heterogene Katalyse an Metalloxydsubstraten umfaßt, würde Rück- oder Nebenreaktionen zu thermodynamisch begünstigten Zuständen berücksichtigen müssen^[18]. Das Interesse an der Oberflächenchemie und -physik von dotierten keramischen Oxiden, z.B. TiO₂, unter UV-Bestrahlung ist durchaus berechtigt^[4], aber daß Ammoniak an solchen Oberflächen photosynthetisiert werden kann, muß bezweifelt werden. Zukünftige Arbeiten zum faszinierenden Prozeß der Stickstoff-Fixierung sollten nur nach gründlichem Überdenken begonnen werden. Insbesondere sollten sie versuchen, die günstigen Zentren auf dem verwendeten Katalysator zu identifizieren und zu charakterisieren, die die notwendigen Zwischenverbindungen der vorgeschlagenen Reaktion stabilisieren.

Eingegangen am 27. November 1991 [Z 5038]

- [1] H. A. McMaster, US 4688 522, 1987, US 4799 870, 1989.
- [2] D. L. Boucher, Ph. D. Thesis, University of Toledo, 1992, in Vorbereitung.
- [3] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- [4] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Scalfani, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 274.
- [5] H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 523.
- [6] Q. Li, K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Lett.* **1983**, 321.
- [7] E. Endoh, J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6223.
- [8] E. Endoh, A. J. Bard, *Nouv. J. Chim.* **1987**, *11*, 217.
- [9] N. N. Lichtin, K. M. Vijayakumar, *J. Indian Chem. Soc.* **1986**, *63*, 29.
- [10] M. M. Khader, N. N. Lichtin, G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Langmuir* **1987**, *3*, 303.
- [11] K. Tennakone, S. Wickramanayake, C. A. N. Fernando, O. A. Ileperuma, S. Punchihewa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1078.
- [12] G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. N. Hui, M. R. Palmer, J. Salehi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 3873.
- [13] W. A. Mallow, Report: DOE/SF/11939-T1, U.S. Gov. Printing Office, Washington DC, Order N° DE85 001482, 24. September 1984.
- [14] N. N. Lichtin, Boston University, private Mitteilung, 1989.
- [15] G. T. Richardson, J. A. Davies, J. G. Edwards, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 392.
- [16] C. Saigne, S. Kirchner, M. Legrand, *Anal. Chim. Acta* **1987**, *208*, 11.
- [17] T. B. Larson, D. S. Covert, R. Frank, R. J. Charlson, *Science* **1977**, *197*, 161.
- [18] G. Gopal Rao, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1939**, *184*, 377.
- [19] G. Gopal Rao, K. S. Murty, *J. Indian Chem. Soc.* **1941**, *12*, 127.
- [20] G. Gopal Rao, C. I. Varadanam, *J. Indian Chem. Soc.* **1941**, *18*, 361.
- [21] M. Kungsawad, M. S. Thesis, University of Toledo, 1990.
- [22] Siehe *Proc. 7th Int. Congr. on Nitrogen Fixation, Köln*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1988.

- [23] J. Augustynski *Struct. Bonding*, **1988**, 69, 20.
 [24] Diese Versuche ähneln der $^{15}\text{N}_2$ -Arbeit von Schrauzer et al. [12], aber in deren Bericht wird nicht klar, welche Ergebnisse sich auf $^{15}\text{NH}_3$ beziehen; auch die Isotopenverteilung der Produkte wird nicht angegeben.
 [25] Schrauzer et al. [12] haben keine Photosynthese von NH_3 in H_2O (fl.) gefunden, aber über Erfolge in diesem Medium wurde von anderen [2] berichtet.
 [26] a) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, M. R. Palmer, J. Salehi in *Solar Energy: Chemical Conversion and Storage* (Hrsg.: R. R. Hautala, R. B. King, C. Kotal), The Humana Press, Clifton, NJ, **1979**. b) G. N. Schrauzer, T. D. Guth, J. Salehi, N. Strampach, L. N. Hui, M. R. Palmer in *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis (NATO ASI Ser. Ser. C 1986, 174, 509)*.
 [27] D. Harris, Crop and Soil Science Dept., Michigan State University, East Lansing, MI 48824.
 [28] A. Wang, M. S. Thesis, University of Toledo, **1991**.

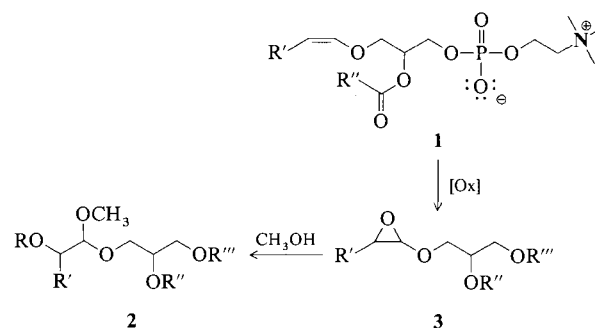
α -Hydroxyaldehyd-Derivate als Folgeprodukte der Oxidation von Plasmalogenen**

Von Claudia Meyer, Arnulf Lutz und Gerhard Spiteller*

Bei der Entstehung der Atherosklerose spielen oxidierte Lipoproteine mit niedriger Dichte (low density lipoproteins, LDL), die an spezifische Rezeptoren der Makrophagen binden, eine entscheidende Rolle^[1]. An der Oxidation sollen die hochungesättigten Fettsäuren der LDL-Phospholipide beteiligt sein^[1,2]. Die dabei entstehenden Aldehyde, wie Malonaldehyd (MDA) und 4-Hydroxy-2-nonenal (4-HNE), reagieren mit freien Aminogruppen im Proteinanteil des LDL^[3]. Bisher hat man aber außer acht gelassen, daß Aldehyde auch aus Plasmalogenen 1 entstehen können, und zwar durch Hydrolyse oder durch Oxidation^[4-6]. Plasmalogene sind in den Lipoprotein-Phospholipiden zu einem hohen Anteil (in der Ethanolaminfraktion 20–30 %) enthalten^[7]. Ähnlich reaktiv wie 4-HNE sind die von uns kürzlich in Gewebelipiden nachgewiesenen maskierten α -Hydroxyaldehyde, die in Form von α -Acyloxyplasmalogenen vorliegen^[8-10]. Wir zeigen in dieser Arbeit, daß maskierte α -Hydroxyaldehyd-Derivate oxidativ aus Plasmalogenen entstehen. Diese könnten aufgrund ihrer Reaktivität an der Atherogenese beteiligt sein.

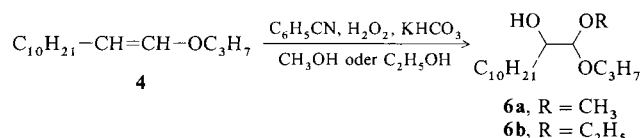
Nach Bligh und Dyer extrahierte Rinderleberlipide wurden mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert^[9, 11-13]. Nach Abtrennung der Fettalkohole wurden die Lysolipide durch Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan:Essigester 1:2) getrennt. Die Fraktion mit $R_f = 0.15-0.20$, die mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid silyliert und mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert wurde, enthielt homologe Verbindungen der Struktur 2 mit $R' = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ [$R = R'' = R''' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. Diese Verbindungen sind maskierte α -Hydroxyaldehyde.

Die Bildung der Verbindungen 2 wird verständlich, wenn man als Vorstufe die Epoxide 3 postuliert (Schema 1). Um diesen möglichen Geneseweg der gemischten Acetale 2 zu überprüfen, führten wir Untersuchungen an den Plasmalogen-Modellverbindungen Dodec-1-enylpropylether 4 und 1-*O*-(Dec-1-enyl)glycerol-2,3-diacetat 5 durch. 4 wurde nach einer Vorschrift von Gigg et al. hergestellt, die Synthese von 5 wurde von uns vor kurzem beschrieben^[9, 13, 14].

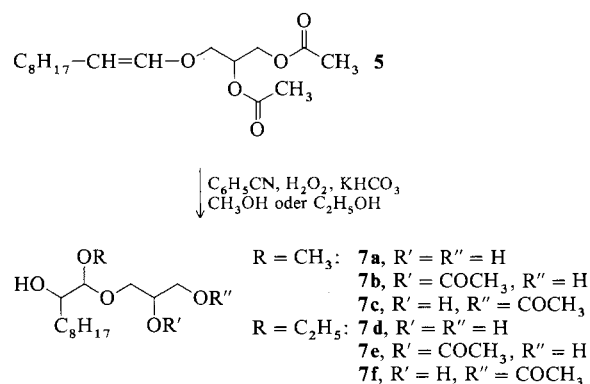


Schema 1. Hypothese zur Entstehung der gemischten Acetale 2 aus Plasmalogenen 1.

Die zu 2 strukturanalogen gemischten Acetale 6a und 7a–c konnten durch Payne-Epoxidierung von 4 bzw. 5 in Methanol erhalten werden^[10, 15]. In Ethanol als Lösungsmittel entstanden die Homologen 6b und 7d–f (Schema 2 bzw. 3).

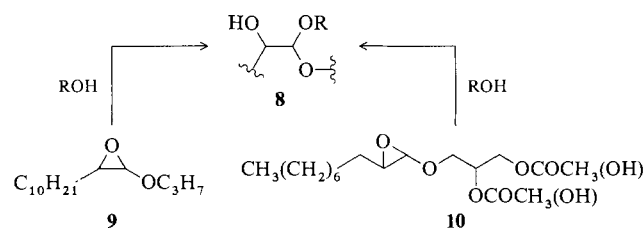


Schema 2. Payne-Epoxidierung von 4.



Schema 3. Payne-Epoxidierung von 5.

Verbindungen, die das Strukturelement 8 enthalten, entstehen folglich durch den Angriff eines Alkohols auf Epoxide der Struktur 9 bzw. 10 (Schema 4; analog: 3 → 2)^[16].



Schema 4. Angriff eines Alkohols auf Enoletherepoxide.

Marmer et al. oxidierten Plasmalogen-Modellverbindungen bei 86 °C mit Luftsauerstoff^[5]. Nach 5 h stellten sie eine Abnahme der Eduktmenge und die Entstehung von Aldehyden fest, die durch Zusatz von ungesättigten Fettsäureestern beschleunigt wurden. Rührten wir den Enolether 4 in Methanol 24 h bei Raumtemperatur an der Luft, so konnten wir neben Aldehyden (C_{10} – C_{12}), Carbonsäuren (C_{10} – C_{12}) und 1-Hydroxy-2-dodecanon 11 auch das gemischte Ace-

[*] Prof. Dr. G. Spiteller, C. Meyer, Dr. A. Lutz
 Lehrstuhl Organische Chemie I
 Universität Bayreuth
 Postfach 101251, W-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn M. Gläßner danken wir für die massenspektrometrischen Messungen, Herrn D. Laatsch für die Herstellung der Glaskapillarsäulen, Herrn Dr. J. Reiner für die Aufnahme der NMR-Spektren.